



Trabajo Fin de Grado
Itinerario de Doble titulación

GRADO EN QUÍMICA



**GRADO EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**



Búsqueda de nuevos materiales y optimización de los tiempos de residencia en la tecnología "Calcium-Looping" aplicada al almacenamiento termoquímico de energía

Mónica Salazar Lago

Tutores:

José Manuel Valverde Millán

Juan Jesús Arcenegui Troya

Sevilla, 2020

Contenido

1. Abstract	2
2. Introduction	2
3. Parte experimental.....	10
3.1. Materiales.....	10
3.2. Tratamiento químico de las escorias de acería	10
3.3. Análisis termogravimétricos	12
3.4. Análisis microestructural	14
3.5. Análisis de difracción de rayos-X (DRX).....	15
4. Resultados y discusión	15
4.1. Caliza	15
4.1.1. Tiempo de calcinación: 1 minuto	15
4.1.2. Tiempo de calcinación: 3 minutos	23
4.2. Escorias	27
5. Conclusions	35
6. Bibliografía.....	36

1. Abstract

To overcome the limitations due to the intrinsic intermittency of some renewable energies, such as solar, large-scale energy storage systems need to be developed. Concentrated Solar Power (CSP) arises as a potential option that allows for the integration of energy storage technologies. Thermochemical energy storage (TCES) based on Calcium-Looping process (CaL) stands out as an efficient and promising technology for reducing the cost of energy storage and promoting the massive development of CSP plants. It is well known that the harsh conditions used in the CaL scheme for TCES, which involve high temperatures and high CO₂ concentration environments, hinders strongly the multicyclic activity performance of the Ca-based natural materials employed in the process.

The present work explores the impact that different residence times in the carbonator/calcliner reactors have on the multicyclic performance of a widely available, cheap and nontoxic CaO precursor, namely limestone. The microstructure of the samples cycled under different residence times was studied using Scanning Electron Microscopy. The suitability of steel slags as CaO precursors is also assessed in this work. Remarkably, a reduction in the amount of aluminium and silicon present in the CaO precursor prepared from steel slags yields an enhancement of the multicyclic activity behavior.

2. Introduction

It is already well accepted that the increasing average global temperature is mainly a consequence of the rising emissions of greenhouse gases (GHG). Human activities, especially consumption of fossil fuels such as coal, oil or natural gas, play a crucial role in this outcome [1,2]. According to the Intergovernmental Panel on Climate Change, anthropogenic GHG emissions reached an unprecedented maximum from 2000 to 2010 [3]. Carbon dioxide (CO₂) is by far the largest contributor to GHG emissions, accounting for 64% of the total produced by human activities and 90% of the emissions related to the energy industry, where CO₂ emissions keep rising (**Figure 1**) [1,2,4].

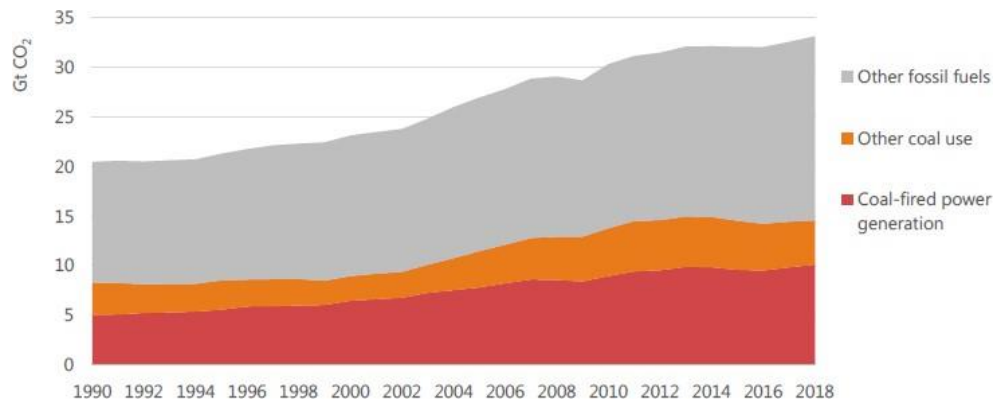


Figura 1. Global energy-related carbon dioxide emissions, from 1990 to 2018 [5].

Moreover, the global energy demand keeps rising and its consumption is expected to grow around 50% within the next 30 years as stated by the U.S. Energy Information Administration (EIA) [6]. To accomplish the mitigation global warming, limiting the rise in the global temperature to 2° C, as agreed in the Paris Climate Conference (COP21), urgent actions need to be taken [3,7–9].

CO₂ emissions projections alongside the fact that fossil fuel-based primary energy sources still represent approximately 80% of the supply to the worldwide energy demand, have led to a growing concern about CO₂ levels [2,10]. Thus, there is a compelling need of mitigating CO₂ emissions, which has conferred a main role to replacing fossil fuels by alternative renewable energies. Renewable energies, whose aim should be producing energy while reducing the carbon footprint, principally CO₂ emissions, must meet certain criteria. They must be environmentally friendly, efficient and competitive from an economic point of view. According to the aforementioned projections of energy demand and consumption, sustainable energies are expected to experience a growing evolution and overcome other energy production technologies by 2050 (**Figure 2**) [6].

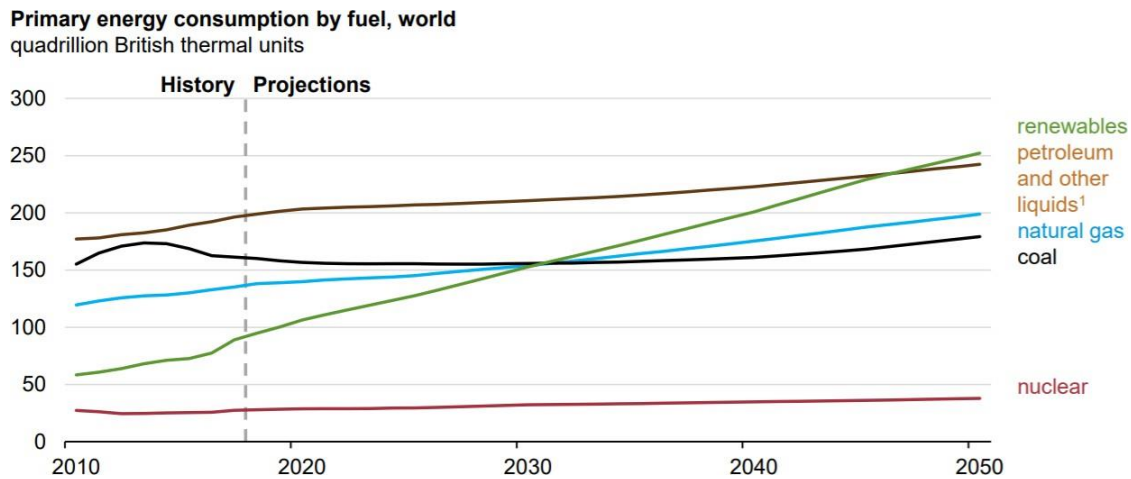


Figura 2. Global primary energy consumption by fuel: history and projections to 2050 [6].

Solar energy, wind power, hydropower or biomass energy are examples of sustainable resources. These types of energy sources have the advantages of being abundant, generally available, limitless and non-polluting [11]. However, one drawback is their intrinsic variability [12]. In the case of solar energy, it is limited by the intermittency of solar radiation. Considering electricity demand and solar electricity production, there is a dispatchability issue since solar energy alone cannot supply the demand when solar radiation is not available. Furthermore, during periods of intense solar radiation the excess solar energy is wasted. This mismatch between energy availability and demand can be overcome by the application of efficient energy storage systems [13].

Thermal Energy Storage (TES) is based on the storage of energy in the form of sensible or latent heat. In sensible heat storage (SHS) systems, energy is stored in the material by increasing or decreasing its temperature without phase changes, whilst latent heat storage (LHS) systems take advantage of phase changes to store energy in the form of latent heat [14–16].

A third major energy storage technology is thermochemical energy storage (TCES), which is based on the use of reversible chemical reactions. In TCES, energy is used to drive an endothermic reaction and can be recovered by means of the reversible exothermic reaction on demand.

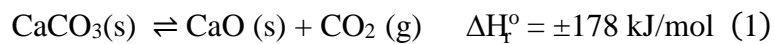
Nowadays, only SHS technology is available commercially. The first commercial concentrating solar power (CSP) plant equipped with a tank of molten salts (SHS system) was Torresol's Gemasolar plant, in Seville (Spain) allowing for 15 h of electrical generation in the absence of solar radiation [17]. However, molten salts present some

limitations such as corrosivity, which is detrimental to storage containers and heat exchangers, and their low working temperature, limited to 600°C, as they decompose at high temperatures. Their high melting point also involves an important disadvantage. This temperature is around 200°C, which means that auxiliary systems are needed to avoid their solidification and the subsequent obstruction of pipelines.

The main advantages of TCES systems, compared to SHS and LHS ones, include a higher energy density, long-term energy storage with negligible heat losses, and the possibility of working at higher temperatures [15,18–20].

There are several properties to consider while studying the suitability of a material for TCES. First, regarding the chemical reactions, they must present high reversibility (no side reactions) and high reaction enthalpy (thus, high energy density). As this technology is thought to offer a sustainable option, the materials must also be harmless to the environment, with a reduced carbon footprint and nontoxic. Moreover, to avoid the problems related to molten salts, they should be noncorrosive [16,18]. Economic viability is crucial for their development and commercialization, thus TCES materials must be inexpensive and abundant.

The Calcium Looping (CaL) process can be considered as an attractive option for thermochemical energy storage. This process emerged, firstly, as a post-combustion CO₂ capture and sequestration (CCS) technique [21]. In this technology, already demonstrated at large scale pilot plant (1-2 MW_{th}) projects [22,23], the flue gas from coal combustion (with a CO₂ concentration of ~15% vol.) enters a fluidized bed reactor where the CO₂ reacts with the CaO particles. The reaction is driven under atmospheric pressure at ~650°C, producing calcium carbonate (CaCO₃). After carbonation, the carbonated particles are transferred to the regenerator (calciner), where calcination is carried out at ~950°C and under a high CO₂ concentration (~70% CO₂ vol.). This process enables, not only to capture and store CO₂ in high concentration, but also to reuse the regenerated CaO in the following cycles. The reaction can be expressed as (1):



The CaL-based technology has also been proposed for TCES in CSP plants (CaL-TCES). This CaL-TCES integrated scheme was originally proposed by Flamant et al [24]. However, it has not been extensively studied until recently. In this scheme, CaCO₃ particles are decarbonated in a calciner. The heat input needed to carry out this

endothermic reaction is supplied by concentrated solar energy. After calcination, the CO_2 and CaO streams are removed from the calciner, their sensible heat is recovered and stored separately. One benefit of the CaL process in comparison with molten salts is that they can be stored at room temperature. Then, according to energy demand, reactants are brought together to provoke the exothermic reaction in the carbonator, which releases the thermochemical energy.

Regarding carbonation, two main phases can be observed during this reaction. In a first stage, a CaCO_3 layer is formed on the CaO surface by chemisorption of CO_2 . This first carbonation phase occurs rapidly, as it is favoured by the reaction kinetics, and is known as fast reaction-controlled phase (FR). Herein, the active surface of the CaO particles is decisive, the more surface area available, the greater the amount of CO_2 reacts during the FR stage. Then, a second stage takes place, where carbonation slows down as it is controlled by the solid-state diffusion (SD) of CO_3^{2-} and O^{2-} ions through the carbonate layer [25–28]. **Figure 3** depicts an example of the time evolution of CaO conversion, where the two phases can be identified. The fast reaction-controlled phase occurs in a short period of time (less than a minute), while the solid-state diffusion process lasts for the rest of the carbonation stage.

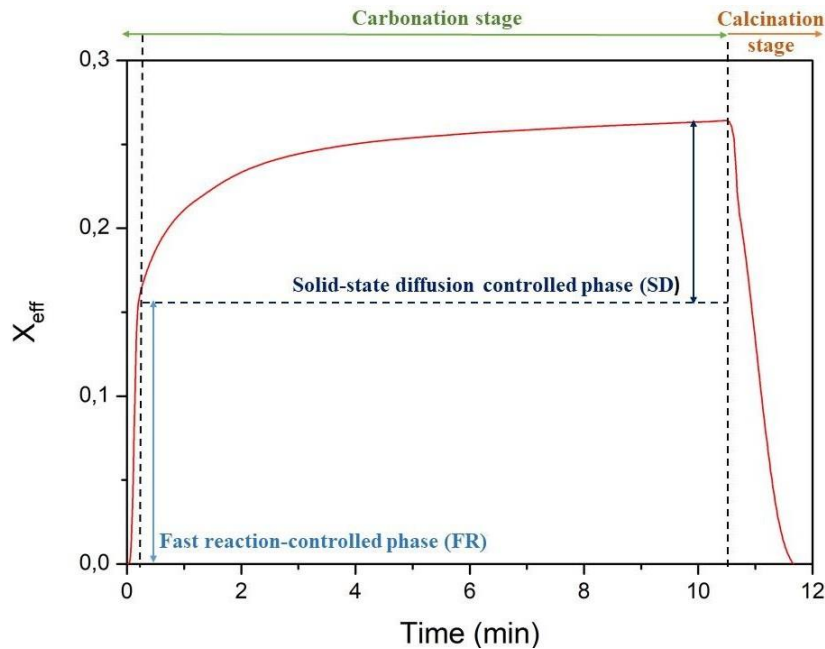


Figura 3. Time evolution of CaO conversion example. The experiment corresponds to the seventeenth carbonation stage followed by calcination stage under resident times of 10 minutes of carbonation and 1 minute of calcination performed in the present work.

The CaL-TCES integrated system offers some advantages as compared to the current molten salt-based commercially plants [16]. Firstly, it has a higher energy density, theoretically 3,2 GJ/m³ versus the 0,8 GJ/m³ provided by molten salts. Regarding equilibrium conditions and reaction kinetics, the CaL-TCES process may have a high reaction turning temperature (**Figure 4**). Carbonation is driven under high CO₂ partial pressure and temperatures around 850-900°C, which leads to a high and efficient generation of electricity [29].

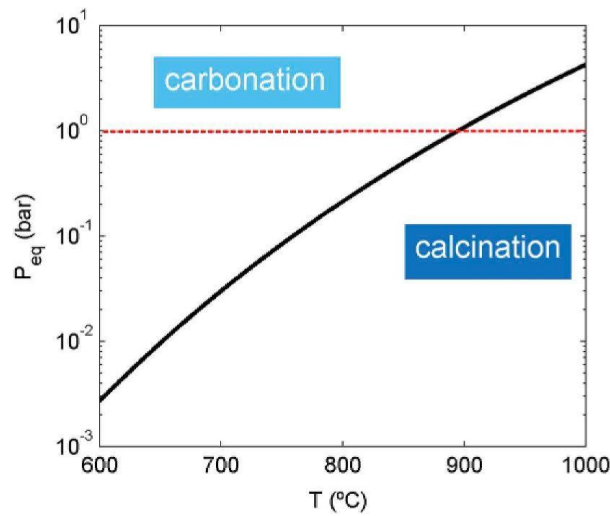


Figura 4. Thermodynamic equilibrium diagram of the carbonation/calcination reaction of CaCO₃/CaO. CO₂ partial pressure is represented as a function of temperature [29].

A CaL-TCES system which is coupled to a closed CO₂ power cycle was recently proposed [12]. This system consists of a closed and regenerative cycle of CO₂ that is used in both the CaL process and power generation [12]. The integrated system can be achieved by two approaches. The first one is based on using an inert gas for calcination that could be easily separated from the CO₂, which enables to operate under lower calcination temperatures. For example, calcination could be carried out at 725°C under pure helium (He) [30–32]. However, the CO₂/He gas mixture produced in the calciner should be separated to allow the storage of CO₂. This process exhibits some drawbacks such as the need to introduce selective membranes for separation which would incur in additional energy penalty and technological complexity. Another option is using superheated steam as calcination gas, which can be also separated from the released CO₂ by condensation, but this option has a high energy penalty too [12].

The second approach for the CaL-TCES integration is to conduct the calcination in a pure CO₂ atmosphere. Despite of not being thermochemically efficient, this approach avoids

the energy consumption needed when using an inert gas for separation. Besides, it reduces the technological complexity of the integration [32].

Previous works [32] have studied the CaL multicycle activity of CaO precursors under closed CO₂ cycles with residence times of 5 minutes for both carbonation and calcination, which results in a significantly worse performance of limestone-derived CaO compared to the tests calcining in pure He.

Ca-based earth carbonates such as limestone (CaCO₃), chalk and dolomite (CaMg(CO₃)₂) are naturally occurring minerals, nontoxic, widely available and affordable (~\$10/ton in the case of limestone) [16,29,31]. Limestone stands out as the most studied CaO precursor for the CaL-CCS integration [30,33]. Harsh conditions during calcination, such as high temperatures and high CO₂ concentration lead to the sintering of the nascent CaO. CaO sintering hinders its reactivity since its active surface area is reduced [18,25,30] as a result of grain growth and pore reduction [33]. On the other hand, pore plugging is another limiting factor that accounts for the drop in the CaO multicyclic activity. Rich CO₂ atmosphere and high carbonation temperatures lead to the fast formation of a thick CaCO₃ layer on the CaO surface, and if the pores are not large enough, they can be blocked easily. Due to pore plugging CO₂ cannot reach the unreacted inner core of the CaO particles surface [18,30].

Several strategies have been explored to prevent CaO deactivation. Some of them imply the addition of stabilizers and the synthesis of Ca-based composites. It has been shown that CaO/Al₂O₃ composites forms mixed phases under CaL-TCES conditions that provide sintering resistance and, therefore, more stable multicycle activity [34]. The addition of CaTiO₃ is another strategy that has proven to be effective for reducing sintering [16]. Other investigations involve using different CaO precursors, such as dolomite, which exhibits better multicycle conversion in CaL-TCES as compared to limestone. This is attributable to the presence of MgO grains [30].

Another interesting potential CaO precursor is Ca-based acetate, which can be obtained from steel slag by a chemical pre-treatment with acetic acid (AcOH). Steel slags have been proposed as a thermal energy storage material for CSP plants. They have higher thermal conductivity and similar heat capacity compared with molten salts [7,35]. Their revalorization as CaO precursors was studied under CO₂ capture conditions reporting higher CO₂ capture capacity than limestone-derived CaO under the same conditions [27]. Likewise, other works have evaluated the use of steel slags under TCES conditions with

a residence time of 5 minutes, where carbonation was performed at 850°C under pure CO₂, whilst calcination was carried out in He atmosphere at 650°C [7] and at 675°C [9]. The present work addresses the use of pure CO₂ in both calcination and carbonation stages of the CaL-TCES process. In these conditions, calcination needs to be conducted at about 950°C for calcination to be achieved in residence times on the order of minutes as needed, while the carbonation temperature is 850°C. Particle size, the temperatures of calcination and carbonation and the composition of the atmospheres where the reactions take place affect the CaO conversion [18,30,33]. The duration of each stage also has an influence on the CaO's reactivity. Perejón et al. [26] recently studied the influence of residence times on the performance of CaO derived from limestone and dolomite. They concluded that calcination/carbonation residence times strongly affect the reactivity of CaO in conditions intended to mimic the CCS conditions.

The present study aims at investigating the influence of calcination and carbonation residence times in a CaL-TCES scheme where both calcination and carbonation are carried out in a pure CO₂ atmosphere. It is focused on:

- The influence of high calcination and carbonation temperatures (950°C and 850°C, respectively).
- The influence of a pure CO₂ atmosphere in both calcination and carbonation stages.
- The influence of partial and complete calcinations.
- The study of the derived CaO microstructure.

Moreover, the feasibility of using steel slags as CaO precursors is also assessed. As it has been mentioned, steel slags have been investigated for large-scale storage in CSP [7,9]. However, in those works, calcination was carried out in pure He and carbonation was conducted in pure CO₂. In the present work, both stages will be carried out in a pure CO₂ atmosphere. Other objectives are studying:

- The influence of high calcination and carbonation temperatures (950°C and 850°C, respectively).
- The influence of a pure CO₂ atmosphere in both calcination and carbonation stages.
- The influence of the AcOH treatment in the present phases.

3. Parte experimental

3.1. Materiales

Los materiales empleados en este trabajo han sido, en primer lugar, caliza (CaCO_3), suministrada por KSL Staubtechnik GmbH (Germany). La distribución del tamaño de partícula de la muestra se presenta en la **Figura 5**.

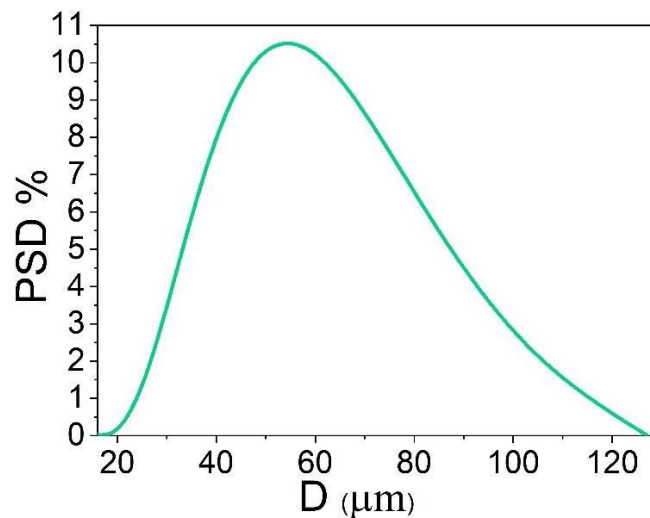


Figura 5. Distribución del tamaño de partícula de las muestras de caliza empleadas en los experimentos, suministrada por el proveedor.

En la segunda parte del trabajo, se estudiaron dos tipos de escoria pertenecientes a los mismos lotes analizados en [7]. El primer tipo consiste en escorias de acería de horno eléctrico, suministradas por Siderúrgica Sevillana S.A. (Alcalá de Guadaira, España). El otro, se trata de escorias de alto horno, proporcionadas por Erdesa S.A. (Avilés, España). Las muestras de Erdesa S.A. consisten en un polvo grisáceo de un tamaño de partícula inferior a 2 mm. Las recibidas por Siderúrgica Sevillana se denominan escorias no férricas, debido a su bajo contenido en hierro; también poseen un tamaño de partícula inferior a 2 mm.

3.2. Tratamiento químico de las escorias de acería

Se procedió a realizar un tratamiento de molienda a las dos muestras de escoria suministradas con el fin de homogeneizar dicho tamaño y facilitar su posterior disolución

en ácido acético (AcOH). Para ello, se empleó el molino de bolas planetario (Pulverisette 7 premium line, Fritsch). Dicho procedimiento consistió en la incorporación de 6 g de polvo a uno de los jarros de molienda. Los jarros de molienda son recipientes de acero con un volumen de 50 mL. Se emplearon además 8 bolas de acero de 12 mm de diámetro. El programa seguido consistió en 3 ciclos de molienda de 10 min cada uno a 700 rpm, con pausas entre ciclos de 2 min. Tras su finalización, se obtuvo un polvo fino que fue posteriormente usado para el tratamiento con AcOH.

El tratamiento con ácido acético de las escorias de acería permite obtener el precursor de CaO, que será el acetato de calcio. El protocolo de tratamiento con ácido acético llevado a cabo en este estudio tiene de base el seguido por Valverde et al [7]. El trabajo mencionado usaba dos métodos: sin separación de fases y con separación de estas (Método 1 y Método 2, en adelante). Las fases segregadas consisten en una líquida y una gelatinosa. Esta última está compuesta fundamentalmente por sílice y es la fase que se retira de la disolución ya que es bien conocido que la sílice reacciona con el CaO a altas temperaturas formando silicatos de calcio. En comparación con este procedimiento, en el presente estudio se han duplicado las cantidades de reactivos y se ha incrementado la concentración de AcOH en el Método 2.

El tratamiento, en esencia, consiste en la disolución del polvo obtenido tras la molienda en una disolución acuosa de ácido acético glacial (Carlo Erba Reagents).

En el Método 1, se disolvieron 2 g de muestra en 100 mL de una disolución acuosa de AcOH (25 wt%), mediante agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas, hasta la completa disolución del polvo. Tras dejar reposar, se observó la segregación de una fase líquida y una pequeña fase gelatinosa. Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 120°C y se mantuvo hasta la total evaporación del disolvente. Al aumentar la temperatura, se pudo observar que, el precipitado resultante, adquiriría una consistencia gelatinosa. Una vez eliminado el disolvente, el precipitado se molió en un mortero de vidrio, lo cual lo redujo a un polvo oscuro con tonalidades moradas.

El segundo procedimiento (Método 2), consiste en disolver 2 g de polvo en 100 mL de disolución de AcOH (50 wt%), agitar magnéticamente durante 2 horas y dejar reposar hasta que comiencen a segregarse las fases mencionadas. En este caso, se retiró la fase gelatinosa del sistema mediante una pipeta Pasteur con cuidado de evitar cualquier perturbación que originase la suspensión del precipitado. De esta manera, se minimiza la retirada indeseada de producto. Justo después de dicha separación, se calentó la disolución a 120°C y se evaporó el disolvente. En comparación con el Método 1, el

precipitado no tenía aspecto gelatinoso. Para finalizar el pretratamiento, se procedió a la molienda del precipitado en un mortero de vidrio.

Las muestras obtenidas en el Método 1 se etiquetaron como E1 (muestra de Erdesa) y S1 (muestra de Siderúrgica Sevillana). Siguiendo la misma nomenclatura, las resultantes aplicando el Método 2 se denominaron E2 y S2. En la **Tabla 1**, se presenta una breve descripción de las escorias empleadas, así como el correspondiente nombre de las muestras tras su tratamiento con cada método.

Tabla 1. Descripción de las escorias suministradas y sus etiquetas tras aplicárseles el Método 1 y el Método 2.

	Descripción	Método 1	Método 2
Erdesa S.A. (E)	Polvo gris	E1	E2
Siderúrgica Sevillana S.A. (S)	Escorias no férricas (bajo contenido en hierro) (< 2 mm)	S1	S2

3.3. Análisis termogravimétricos

Los ciclos de carbonatación/calcinación realizados a las muestras, se llevaron a cabo empleando un analizador termogravimétrico (TGA Q5000IR, TA Instruments). Este equipo (**Figura 6**) consta de un horno con cuatro lámparas halógenas infrarrojas colocadas simétricamente, de tal forma que permite tanto calentamientos uniformes como altas velocidades de enfriamiento y calentamiento, con rampas de hasta 300°C/min e isothermas estables. Estas altas velocidades permiten realizar experimentos que simulan las condiciones empleadas en las plantas de energía solar. Un termopar situado debajo de la muestra permite el registro de la temperatura. Por otro lado, al presentar una carcasa de SiC, dentro de la cual se deposita la muestra, los fenómenos de transferencia de calor son mínimos. Además, este equipo posee una microbalanza de alta sensibilidad (< 0.1µg) y también está equipado con un sistema de refrigeración de agua que permite controlar el enfriamiento desde 1200°C hasta temperatura ambiente.



Figura 6. Analizador termogravimétrico. TGA Q5000IR.

Los ciclos se llevaron a cabo en una atmósfera que contenía un 95% de CO_2 y un 5% de N_2 . Por necesidades del equipo, es necesario introducir por la cabeza de la balanza un gas inerte como el N_2 , debido al efecto corrosivo del CO_2 . Todos los experimentos comienzan con una fase de precalcinación de la muestra, con un incremento de temperatura desde temperatura ambiente hasta 950°C a una velocidad de $300^\circ\text{C}/\text{min}$. Seguidamente, se disminuye la temperatura rápidamente a 850°C para introducir la etapa de carbonatación. Una posterior etapa de calcinación a 950°C , completa el ciclo. Se aplican 20 ciclos de carbonatación/calcinación, donde cada transición se realiza empleando rampas de 300°C . En este trabajo se estudia el comportamiento de las muestras de caliza bajo condiciones que emplean diferentes tiempos de residencia. En primer lugar, se realizaron experimentos en los que los ciclos se componían de una etapa de 1 minuto de calcinación, seguida de una de carbonatación en la que el tiempo se modificaba para cada experimento: 1, 2, 5 y 10 minutos. La nomenclatura empleada fue $1'/Z' \text{ } t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$, donde $1'$ se corresponde con el tiempo de calcinación (t_{calc}) en minutos y Z' , los minutos de carbonatación (t_{carb}) en cada experimento ($Z' = 1, 2, 5, 10$).

Posteriormente, se modificó el tiempo de calcinación a 3 minutos y se estudió la evolución de la conversión del CaO empleando los mismos tiempos de carbonatación. Estos experimentos se nombran de forma análoga a los anteriores: $3'/Z' \text{ } t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$. Donde el $3'$

se corresponde con los minutos de la etapa de calcinación. En la **Tabla 2** se recogen las condiciones comentadas.

Tabla 2. Condiciones de almacenamiento energético en ciclos cerrados de CO₂ aplicadas al estudio de la caliza.

<i>Eskal60, ciclos cerrados CO₂</i>	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Calcinación	950	1, 3
Carbonatación	850	1, 2, 5, 10

En segundo lugar, se abordó el estudio de la viabilidad del empleo de escorias como potencial precursor de CaO en condiciones de almacenamiento de energía en ciclos cerrados de CO₂. Estas condiciones fueron las mismas utilizadas en los experimentos realizados a la caliza: ciclos de carbonatación/calcinación a temperaturas de 850 y 950°C, respectivamente. Sin embargo, en estos experimentos se mantuvo el tiempo de cada etapa en 5 min y se realizaron 10 ciclos. Las condiciones empleadas se recogen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Temperatura y tiempo de calcinación y carbonatación empleados en los análisis termogravimétricos de las diferentes escorias.

<i>Escorias, ciclos cerrados CO₂</i>	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Calcinación	950	5
Carbonatación	850	5

Para evitar fenómenos de transferencia de masa y calor, se emplean pequeñas cantidades de ésta, unos 10 mg (tanto de caliza como de escoria). Esto se debe a que la limitación impuesta por la transferencia de masa y calor a través de la muestra es relevante para cantidades de muestra superiores a 40 mg [26,36].

3.4. Análisis microestructural

El análisis microestructural y morfológico realizado a algunas muestras se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo empleado fue el modelo HITACHI S4800.

3.5. Análisis de difracción de rayos-X (DRX)

Se realizaron análisis de difracción de rayos X a las muestras de escoria antes y después de los análisis termogravimétricos. Para ello, se empleó el equipo difractómetro Miniflex 600 de la empresa Rigaku. Este difractómetro está equipado con un detector de Cu y usa una radiación Cu-K α . Además, trabaja a 15 mA y 40 kV. Los datos se recogieron entre 5° y 70° en 2 θ .

4. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en este trabajo se dividen en dos apartados, cada uno correspondiente al tipo de muestra estudiada. El primero aborda los resultados de los experimentos realizados con la caliza y, el segundo, a aquellos relacionados con las escorias.

4.1. Caliza

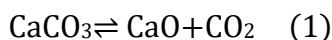
4.1.1. Tiempo de calcinación: 1 minuto

El rendimiento de la caliza se estudió, primeramente, bajo las condiciones de 1 minuto de calcinación y de tiempos de residencia en la etapa de carbonatación variables: 1, 2, 5 y 10 minutos, como se ha mencionado previamente.

Los termogramas se muestran en las **Figuras 7 y 8**. En ellos se muestra la evolución del porcentaje en masa de la muestra conforme se aplican los ciclos sucesivos de calcinación/carbonatación bajo las condiciones de almacenamiento termoquímico energético en ciclos cerrados de CO₂ (95% CO₂ / 5% N₂ vol/vol). También se representan los ciclos de temperatura llevados a cabo en las etapas de calcinación, a 950°C y de carbonatación, a 850°C.

En los primeros ciclos se observa que la muestra no llega a calcinar completamente debido a que el breve tiempo de calcinación no permite que el CaCO₃ se descomponga en su totalidad en CaO y CO₂.

La descarbonatación completa tiene lugar cuando se obtiene el material totalmente regenerado, esto es, cuando el porcentaje en masa obtenida tras la calcinación coincide con el porcentaje en masa del CaO en la caliza (56%). De acuerdo con la reacción (1):



Para los tiempos de residencia de 1 minuto de calcinación y 1 minuto de carbonatación ($1'/1' t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$), la muestra calcina totalmente a partir del cuarto ciclo (**Figura 7a**). Sin embargo, para el caso de $1'/2' t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$, el termograma correspondiente (**Figura 7b**) no alcanza la línea base en torno al 56% (CaO totalmente regenerado) hasta pasados más ciclos.

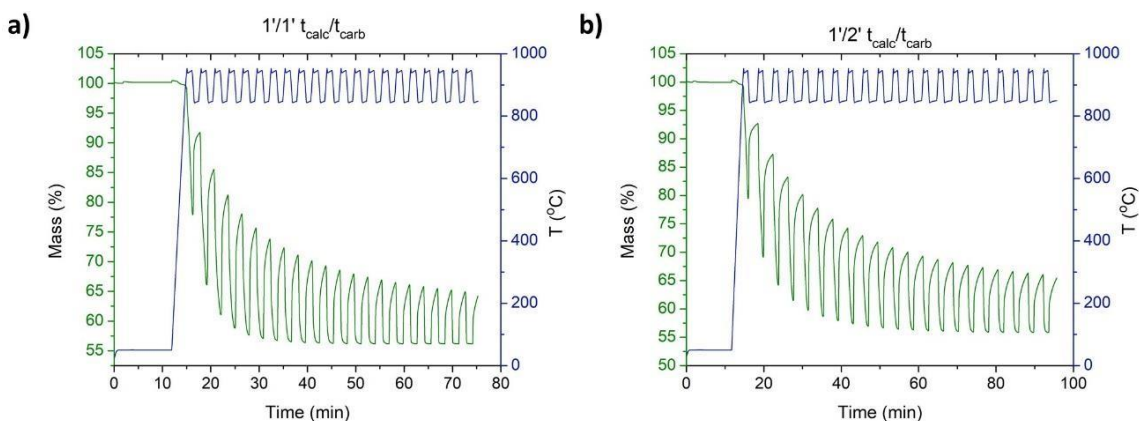


Figura 7. Termogramas obtenidos para la caliza en las condiciones de a) 1 minuto de calcinación a 950°C y 1 minuto de carbonatación a 850°C y b) 1 minuto de calcinación a 950°C y 2 minutos de carbonatación a 850°C. Atmósfera de 95% CO₂/ 5% N₂ vol/vol.

Las **Figuras 8a y 8b** representan las variaciones del porcentaje en masa que experimenta la caliza bajo los tiempos de residencia de $1'/5'$ y $1'/10' t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$, respectivamente. Comparando las cuatro figuras, se puede observar que, a medida que se va incrementando el tiempo de residencia en la etapa de carbonatación a una temperatura de 850°C, las muestras tardan más en calcinar completamente.

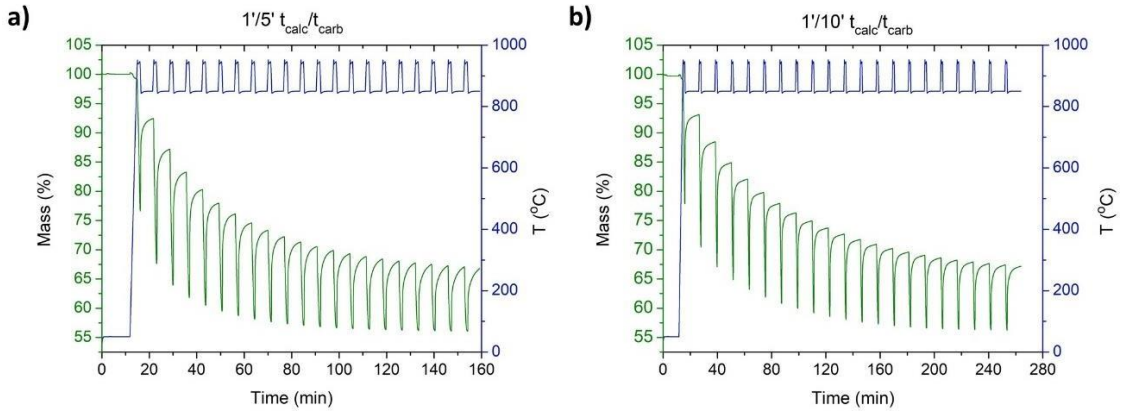


Figura 8. Termogramas obtenidos para la caliza bajo las condiciones de a) 1 minuto de calcinación a 950°C y 5 minutos de carbonatación a 850°C y b) 1 minuto de calcinación a 950°C y 10 minutos de carbonatación a 850°C. Atmósfera de 95% CO₂/ 5% N₂ vol/vol.

En el primer ciclo, al incrementar la temperatura hasta 950°C y mantener la isoterma durante 1 minuto, el carbonato de calcio no se descarbonata de forma completa.

Una vez que comienza a bajar la temperatura hasta 850°C, el CO₂ que rodea a la muestra reacciona con el CaO de la superficie formando una capa de CaCO₃ durante una etapa rápida de carbonatación. Esto se refleja en el termograma en un rápido incremento de masa. Terminada la etapa de carbonatación rápida, comienza una etapa lenta en la que el CO₂ difunde a través de la capa de CaCO₃ formada en la fase rápida. Esto se observa en los termogramas en una reducción de la pendiente de la curva de masa frente al tiempo una vez finaliza la etapa rápida y comienza la etapa difusiva [25].

La **Figura 9** muestra la conversión efectiva en función del número de ciclos a los que se ha sometido la caliza en las diferentes condiciones. La conversión efectiva (X_{eff}) se define como el cociente entre la masa de CaO que se carbonata y a la masa de muestra en el inicio de la carbonatación, esto es:

$$X_{eff,N} = \frac{(m_{carb,N} - m_N)}{m_N} \cdot \frac{W_{CaO}}{W_{CO_2}} \quad (2)$$

Donde m_N se corresponde con la masa de la muestra antes de iniciarse la carbonatación del ciclo N y $m_{carb,N}$, con aquella una vez la muestra se ha carbonatado. W_{CaO} y W_{CO_2} son las masas moleculares del CaO ($W_{CaO} = 56$ g/mol) y del CO₂ ($W_{CO_2} = 44$ g/mol), respectivamente. Dicha expresión tiene en cuenta la posible presencia de impurezas u óxidos inertes por ejemplo, el MgO u otros óxidos metálicos que pueden encontrarse en las escorias, como se verá más adelante [7,25,30]. Estos compuestos inertes no

contribuyen a la carbonatación, pero han de ser transportados en todo el proceso por lo que su presencia debe tenerse en cuenta a la hora de valorar el grado de eficiencia multicíclica de cada muestra.

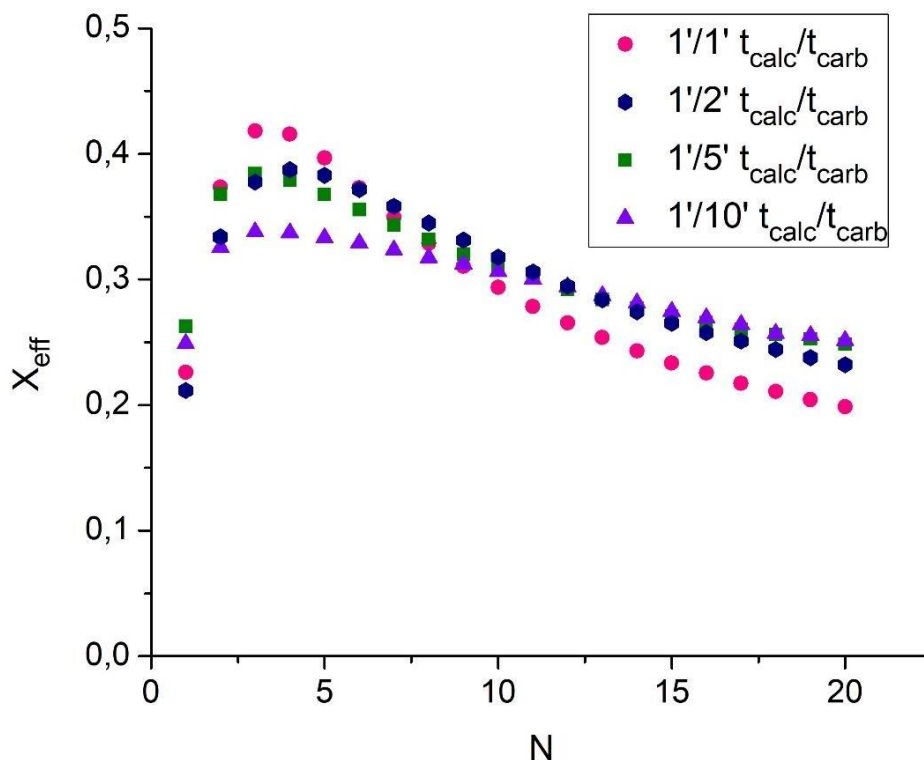


Figura 9. Conversión efectiva frente al número de ciclos de la caliza, calcinando durante 1 minuto a 950°C y empleando diferentes tiempos de carbonatación a 850°C (1, 2, 5 y 10 minutos), en atmósfera de 95% CO₂ / 5% N₂ vol/vol.

La conversión efectiva en los primeros ciclos aumenta hasta presentar un máximo en torno al tercer ciclo. Esta aparente reactivación de la muestra puede deberse a las calcinaciones incompletas previas que pueden dejar zonas de CaCO₃ en su superficie, las cuales podrían actuar como puntos de nucleación en la etapa de carbonatación. A partir de este punto, la muestra comienza a desactivarse. La pérdida de actividad puede atribuirse a dos fenómenos: sinterización y obstrucción de poros (*pore plugging*) [30,33,37,38].

Las altas temperaturas y concentraciones de CO₂ en la etapa de calcinación pueden propiciar la sinterización de la estructura porosa del CaO que no ha llegado a carbonatarse en la fase anterior, así como el CaO resultante de la calcinación si ésta se prolonga en el tiempo. Conforme aumentan los ciclos y el grado de sinterización, se forma

progresivamente un CaO más cristalino con poros más grandes, es decir, se va perdiendo superficie específica. Como consecuencia, la reactividad de la muestra disminuye [28].

La etapa de carbonatación, al realizarse a altas temperaturas (850°C) y en CO₂, es decir, altas concentraciones de este gas, da lugar a la rápida formación de la capa de CaCO₃. El espesor de esta capa puede llegar hasta unos 60 nm [30].

De la misma **Figura 9** se puede observar que, llevando a cabo la carbonatación durante 1 minuto se obtienen las mayores conversiones en los primeros ciclos. Sin embargo, conforme aumenta el número de ciclos, la desactivación que experimenta la muestra bajo estas condiciones es mayor.

Por otro lado, la evolución de la conversión efectiva de las muestras sometidas a las condiciones de 1'/2' y 1'/5' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$ es similar en los primeros ciclos. Aunque las condiciones 1'/2' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$ dan lugar a una desactivación ligeramente mayor en comparación con la obtenida carbonatando 5 minutos.

En los últimos ciclos, todas las muestras se encuentran sinterizadas en su mayor extensión, de ahí que su conversión efectiva se vaya estabilizando. Se observa que la desactivación al carbonatar durante 5 minutos se asemeja a aquella alcanzada carbonatando 10 minutos. Es decir, el aumento del tiempo de residencia en la carbonatación de 5 a 10 minutos no parece conseguir una gran mejora en la conversión residual del CaO. Las conversiones en el último ciclo resultan ser 0,19 para 1 minuto carbonatando; 0,23 para 2 minutos; 0,25 en el caso de carbonatar 5 y 10 minutos.

Aun así, se puede advertir que la desactivación de la muestra es menor a medida que aumenta el tiempo de carbonatación: la pérdida de reactividad se ralentiza (la pendiente es menor). Sin embargo, en los primeros, prolongar el tiempo de carbonatación resulta perjudicial para la reactividad de la muestra.

Las micrografías de la microestructura del CaO que se muestran en las **Figuras 10a y 10b** fueron obtenidas tras 10 y 20 ciclos terminando en calcinación, respectivamente, bajo los tiempos de residencia de 1 minuto tanto en la calcinación como en la carbonatación. Las altas conversiones en los primeros ciclos pueden deberse a la alta porosidad de la microestructura del CaO (**Figura 10a**). Por su parte, la gran desactivación que experimenta se puede deber principalmente a la sinterización de la estructura. En la **Figura 10b** se aprecia el mayor tamaño de los granos de CaO y la reducción de la porosidad en comparación con aquella tras 10 ciclos. Es evidente que el sinterizado aumenta con el número de ciclos.

La prolongación del tiempo de carbonatación da lugar a una estructura mucho más sinterizada, tal y como se advierte en las **Figuras 10c y 10d**. Estas se corresponden con las microestructuras de CaO sometidas a etapas de 1 minuto de calcinación y 10 minutos de carbonatación, en el décimo y vigésimo ciclo, respectivamente. La estructura cristalina de CaO de la **Figura 10c** presenta poca porosidad. En cambio, es fácil ver la presencia de grietas en su superficie las cuales parecen abrirse a medida que aumentan los ciclos si se comparan con aquellas de la **Figura 10d**. En la estructura de CaO tras el último ciclo (**Figura 10d**) apenas se ven poros.

La exposición a altas temperaturas tanto en la calcinación como en la carbonatación (950 y 850°C, respectivamente), especialmente en esta última etapa, en la cual el carbonato de calcio permanece durante 10 minutos, da lugar a un mayor grado de sinterización conforme aumentan los ciclos [30,31,37]. Esta sinterización severa se debe a la transferencia de masa por difusión en estado sólido, que se encuentra favorecida a estas temperaturas [32]. Sin embargo, su reactividad es mayor que aquella obtenida en las condiciones de $1'/1' t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$. Ello podría explicarse atendiendo a las **Figuras 10b y 10d**. Mientras que la porosidad superficial de la muestra 1/1 cal/carb parece ir reduciéndose a medida que se incrementan los ciclos debido a la sinterización de ésta, en la muestra $1'/10' t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$, el agrietamiento de la superficie podría facilitar el acceso del CO₂ al interior de la estructura de CaO.

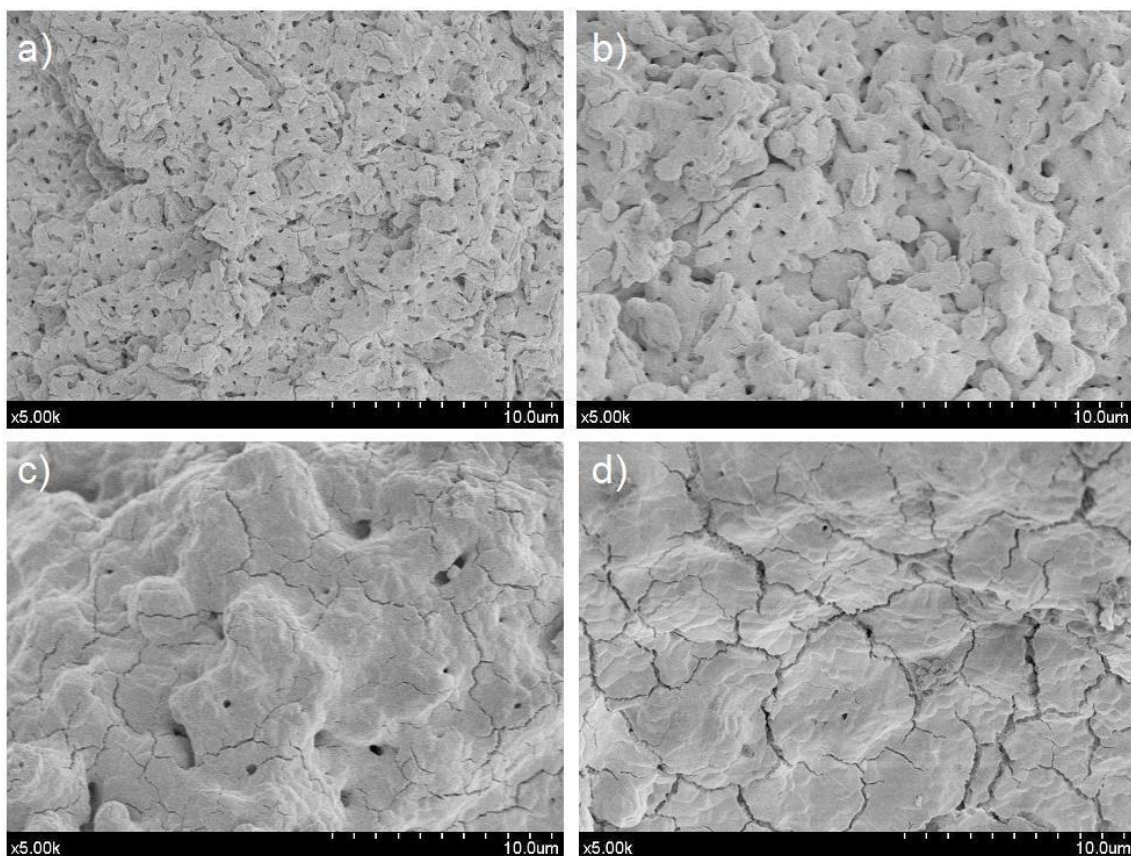


Figura 10. Micrografías SEM del CaO derivado de las muestras de caliza bajo las condiciones de $1' / 1' t_{calo} / t_{carb}$ (a y b) y de $1' / 10' t_{calo} / t_{carb}$ (c y d) tras 10 (a y c, primera columna) y 20 (b y d, segunda columna) ciclos.

A modo de comparación, en la **Figura 11** se muestra la evolución de la conversión de cada experimento en el ciclo N=3 (**Figura 11a**), donde se aprecia mayor diferencia entre cada una; en el ciclo N=10 (**Figura 11b**) punto aproximado en el que las tendencias de las conversiones efectivas se cruzan; y en el último ciclo de estudio, N=20 (**Figura 11c**). En los tres ciclos mostrados, la carbonatación de la muestra es casi inmediata; la mayor parte de la conversión tiene lugar en la etapa rápida (FR). Aunque, para tiempos cortos de carbonatación (1 y 2 minutos), la etapa difusiva va contribuyendo en mayor medida a la conversión total a medida que aumentan los ciclos.

En general, la contribución de la fase rápida a la conversión total va disminuyendo para todas las condiciones estudiadas a medida que se incrementa el número de ciclos, lo cual se observa también en la **Figura 12a**. Al ser una fase dependiente de la superficie activa de la muestra, esta disminución de la contribución de la FR se puede explicar en base a la reducción del área superficial disponible, debida a la sinterización, tal y como se ha observado en las micrografías SEM.

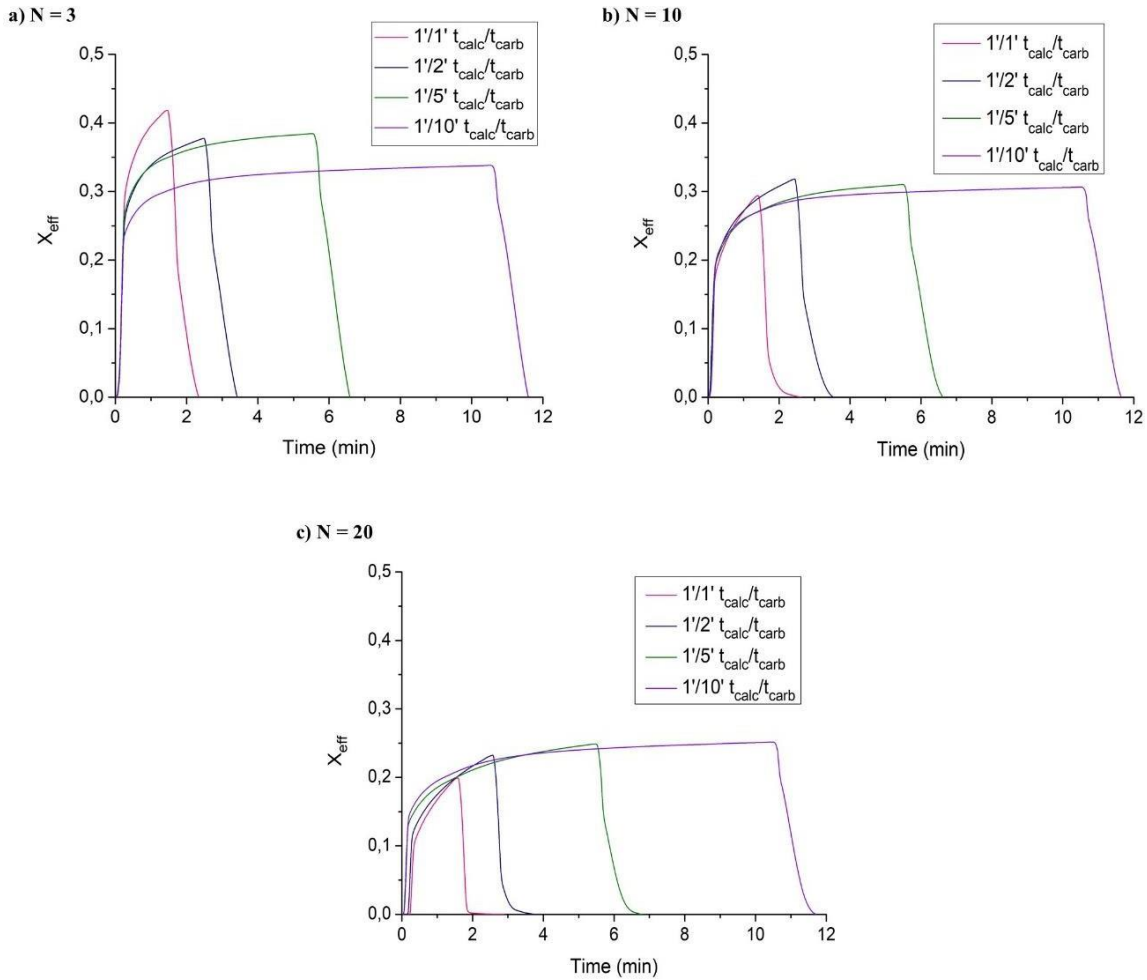


Figura 11. Evolución de la conversión efectiva del CaO en función del tiempo para los ciclos 3 (a), 10 (b) y 20 (c) en las condiciones de 1 minuto de calcinación a 950°C y 1, 2, 5 y 10 minutos de carbonatación a 850°C en 95% CO_2 / 5% N_2 vol/vol.

Se puede observar que la velocidad de carbonatación en la fase difusiva es mayor cuanto menor tiempo se carbonata, ya que la pendiente es mayor para tiempos menores. Ello ocurre en los tres ciclos mostrados. Un mayor tiempo de carbonatación da lugar a un carbonato más denso. Tras la calcinación, la estructura de CaO resultante también será densa.

En la **Figura 12** se han representado las contribuciones a la conversión de la etapa rápida (**Figura 12a**) y de la etapa difusiva (**Figura 12b**). Es fácil ver que, en las condiciones estudiadas (condiciones de almacenamiento de energía en ciclos cerrados de CO_2), la carbonatación de la caliza es principalmente un proceso superficial, pues la mayor contribución a la conversión la aporta la etapa rápida. Ésta presenta un comportamiento análogo al de la conversión total.

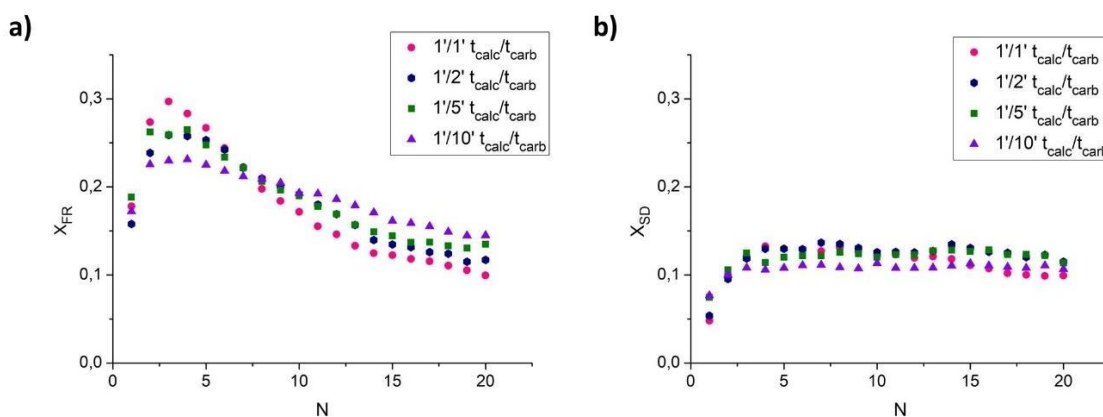


Figura 12. Contribución a la conversión total del CaO de la a) fase rápida (FR) y b) la fase difusiva (SD) para cada tipo de condiciones estudiadas.

Incrementar los tiempos de carbonatación no produce un cambio significativo en la ganancia de la etapa difusiva. La contribución difusiva a la carbonatación, **Figura 12b**, es prácticamente constante y del mismo valor (en torno a 0,1) independientemente de las condiciones empleadas.

Esta etapa adquiere mayor importancia en los últimos ciclos. Ya que la carbonatación en la fase rápida disminuye con el número de ciclos debido al cambio superficial de la muestra.

4.1.2. Tiempo de calcinación: 3 minutos

En segunda instancia, se realizó el estudio de la conversión de la caliza modificando el tiempo de calcinación a 3 minutos bajo condiciones de almacenamiento energético CaL en ciclos cerrados de CO₂. Los tiempos de carbonatación fueron los mismos empleados en el apartado anterior: 1, 2, 5 y 10 minutos. Las temperaturas de calcinación y carbonatación fueron 950°C y 850°C, respectivamente.

Este incremento del tiempo de residencia en la etapa de calcinación a 3 minutos tiene como objeto asegurar la descarbonatación completa de la caliza desde el primer ciclo. De esta forma, se elimina la influencia sobre la conversión efectiva que puedan presentar las calcinaciones parciales. Así, se puede establecer una comparación entre las conversiones obtenidas en ambos experimentos.

En la **Figura 13** se representa la variación de la evolución de la conversión con el número de ciclos. Independientemente de las condiciones empleadas, todas las curvas presentan el mismo comportamiento: se parte de una conversión efectiva alta (alrededor de 0,6) que

va disminuyendo con el incremento del número de ciclos. De nuevo, la sinterización del material es el principal contribuyente a la pérdida de actividad multicíclica del CaO.

El grado de desactivación que experimenta la caliza bajo las condiciones de 3'/1' y 3'/2' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$ es parecido para los tiempos mayores de carbonatación. La diferencia entre los valores de la conversión puede deberse a la conversión obtenida en el primer ciclo, la cual es menor que en las condiciones 3'/5' y 3'/10' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$.

Considerando estas últimas, las condiciones 3'/5' y 3'/10' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$, se puede observar que la evolución de la reactividad de la muestra es similar, aumentando ligeramente en los últimos ciclos en el caso de someterla a 10 minutos carbonatando ($X_{\text{eff}}(20) = 0,23$ y $0,24$ para 5 y 10 minutos de carbonatación). Las conversiones en el ciclo 20 para 3'/1' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$ resulta ser 0,22, mientras que para 3'/2' $t_{\text{calc}}/t_{\text{carb}}$ es 0,19.

En comparación con el valor de la conversión efectiva en el vigésimo ciclo obtenida en [32] ($X_{\text{eff}}(20) = 0,18$), donde se estudió la caliza de unas $160\mu\text{m}$ empleando tiempos de residencia de 5 minutos, se han obtenido conversiones mayores tanto calcinando durante 1 minuto como aumentando este tiempo a 3 minutos.

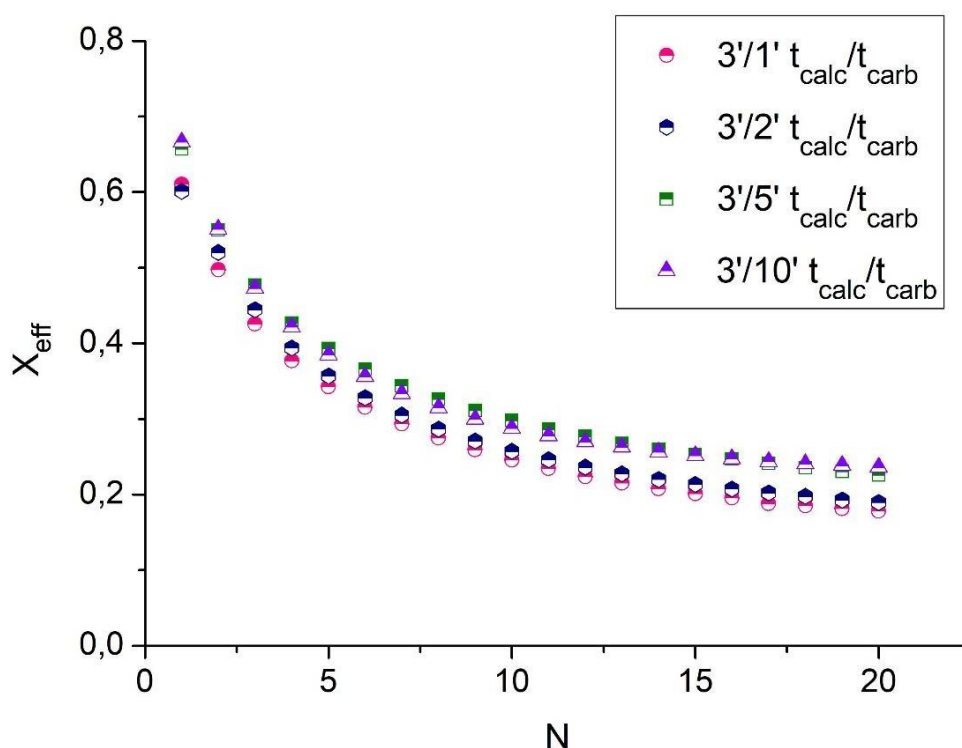


Figura 13. Conversión efectiva del CaO frente al número de ciclos bajo tiempos de residencia de 3 minutos calcinando a 950°C y 1, 2, 5 y 10 minutos carbonatando a 850°C en atmósfera de 95% CO_2 / 5% N_2 vol/vol.

Estos mismos datos de conversión de CaO se han representado en la **Figura 14** junto con las curvas de mejor ajuste obtenidas empleando la ecuación semi-empírica (3) [26,38,39]. Mediante este ajuste se determinan las conversiones residuales (X_r) y las constantes de desactivación (k) correspondientes a cada condición a partir de la conversión en el primer ciclo (X_1). La conversión residual es el valor en el cual la conversión de CaO converge asintóticamente tras muchos ciclos. Estos valores se recogen en la **Tabla 4**, junto con los coeficientes de desactivación.

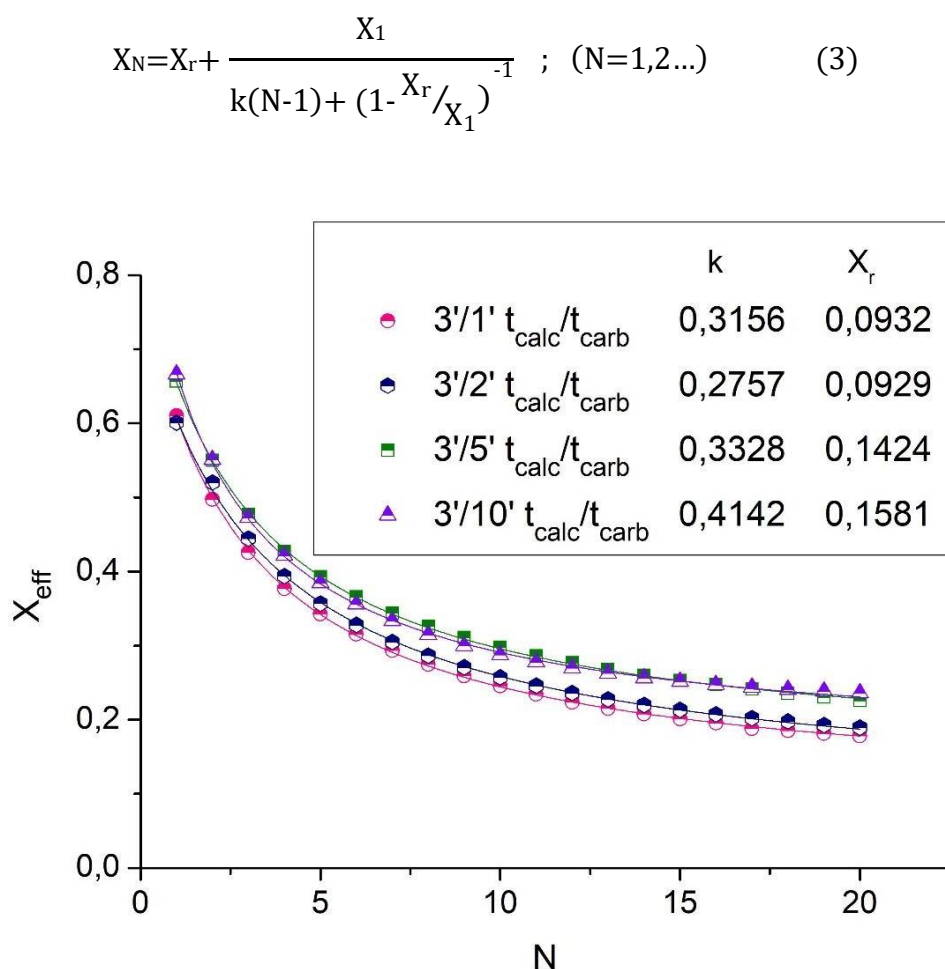


Figura 14. Conversión frente al número de ciclos de la caliza calcinando a 950°C durante 3 minutos y carbonatando a 850°C durante diferentes tiempos (1, 2, 5 y 10 minutos). Las líneas continuas representan las curvas de mejor ajuste determinadas con la eq (3). En la leyenda se muestra también los valores correspondientes de la constante de desactivación (k) y la conversión residual (X_r).

Las condiciones estudiadas en estos experimentos dan altas conversiones de CaO desde los primeros ciclos, en comparación con aquellas obtenidas calcinando sólo 1 minuto. La calcinación completa permite obtener una conversión inicial superior a 0,6 mientras que descarbonatar parcialmente empleando 1 minuto reporta una conversión inicial de 0,2.

Si comparamos las **Figuras 9 y 13**, correspondientes a la evolución de la conversión calcinando 1 y 3 minutos, puede observarse que se obtienen conversiones similares en el último ciclo (ciclo 20) tanto para el caso de las muestras sometidas a 1 minuto de calcinación (0,2 para 1'/1' t_{calc}/t_{carb} y 0,25 para 1'/5' y 1'/10' t_{calc}/t_{carb}) como para las de 3 minutos (superiores a 0,2). Al no haber experimentado calcinaciones completas, los datos de la **Figura 9** no han podido ajustarse con la eq. (3).

Para las condiciones de 3'/5' y 3'/10' t_{calc}/t_{carb} , las curvas de mejor ajuste aportan valores de conversiones residuales cercanas a 0,15 ($X_r = 0,14$ y $0,16$ aproximadamente para 5 y 10 minutos carbonatando). Por otro lado, las condiciones de 3'/1' y 3'/2' t_{calc}/t_{carb} dan prácticamente el mismo valor de conversión residual, $X_r=0,09$.

De acuerdo con los valores de las constantes de desactivación (**Figura 14 y Tabla 4**), la pérdida de reactividad al carbonatar durante 1 minuto es similar a la experimentada al carbonatar la muestra 5 minutos ($k=0,31$ y $0,33$, respectivamente). Por otro lado, la que presenta la mayor velocidad de desactivación resulta ser la muestra sometida a 10 minutos carbonatando, con un valor de $k = 0,41$.

Tabla 4. Parámetros determinados mediante el ajuste de las curvas de conversión efectiva: conversión en el primer ciclo (X_1), conversión residual (X_r), constante de desactivación (k) y el coeficiente de determinación (R^2).

t_{calc}/t_{carb}	X_1	X_r	k	R^2
3'/1'	0,6082	0,0932	0,3156	0,9998
3'/2'	0,6067	0,0929	0,2757	0,9992
3'/5'	0,6556	0,1424	0,3328	0,9997
3'/10'	0,6691	0,1581	0,4142	0,9995

En la **Figura 15a** se ha representado la conversión alcanzada en la etapa rápida frente al número de ciclos. La tendencia es análoga a la conversión total. A medida que aumenta el tiempo de carbonatación, la muestra se carbonata más; los valores de conversión efectiva para 3'/10' t_{calc}/t_{carb} son mayores a los del resto. Sin embargo, la diferencia entre ellos no parece ser muy significativa.

Por otro lado, la **Figura 15b** muestra la evolución de la conversión en la etapa difusiva, la cual disminuye ligeramente conforme aumentan los ciclos, pero prácticamente presenta una tendencia lineal. En el primer ciclo se obtiene un valor de 0,2 aproximadamente, mientras que en el ciclo 20, X_{SD} es 0,1 para 3'/1' y 3'/2' t_{calc}/t_{carb} y 0,15 para tiempos mayores de carbonatación.

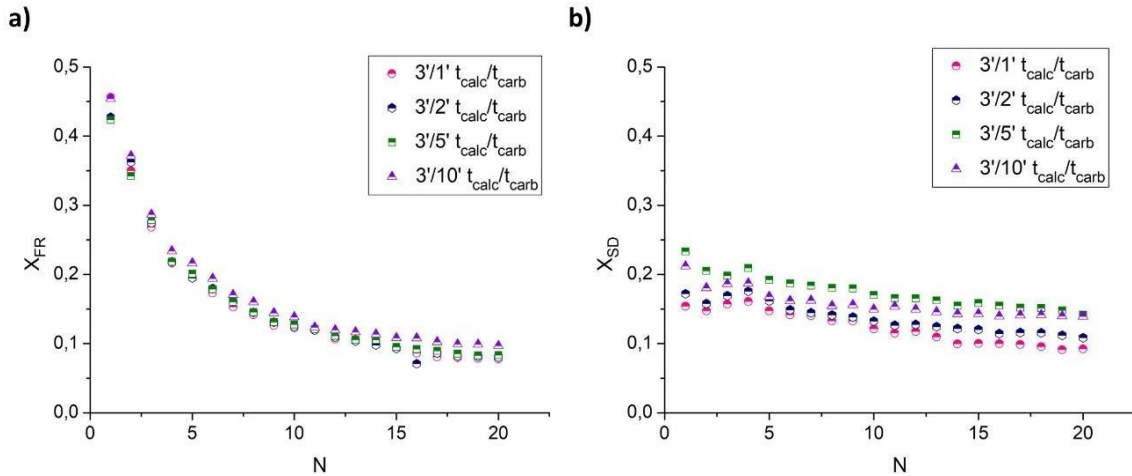


Figura 15. Conversión en la etapa rápida de la carbonatación (a) y en la etapa difusiva (b) frente al número de ciclos para la caliza bajo las condiciones $3'/Z' t_{calc}/t_{carb}$ (siendo $Z' = 1, 2, 5$ y 10 minutos) en $95\% CO_2 / 5\% N_2$ vol/vol.

En resumen, unas calcinaciones completas reportan mayores conversiones en los primeros ciclos, en comparación con las obtenidas al calcinar parcialmente. Sin embargo, los valores en los últimos ciclos terminan siendo similares.

Para las condiciones $3'/Z' t_{calc}/t_{carb}$, la contribución de la etapa rápida en los primeros ciclos es la predominante mientras que, en los últimos, la etapa difusiva es la que va adquiriendo mayor importancia. Además, la influencia de los tiempos de carbonatación es mayor en la etapa difusiva que en la rápida.

Por otro lado, en el caso de las $1'/Z' t_{calc}/t_{carb}$, la carbonatación es prácticamente un proceso superficial, pues las conversiones obtenidas en la etapa rápida son superiores a la difusiva. Ambas contribuciones parecen igualarse en los últimos ciclos. También se observa que los tiempos de carbonatación tienen mayor influencia en la etapa rápida, es decir, en la superficie específica del material. Tal y como se ha comprobado en la **Figura 10**, con las micrografías SEM, donde la microestructura se ve modificada por los tiempos de residencia en la carbonatación y por la ciclabilidad.

4.2. Escorias

Con el fin de examinar el comportamiento de las escorias de acería bajo condiciones de almacenamiento termoquímico de energía en ciclo cerrado de CO_2 y valorar si son factibles como precursores de CaO para CaL-TCES, se realizaron análisis termogravimétricos. Estos consistieron en 10 ciclos de calcinación/carbonatación, con las mismas temperaturas de calcinación y carbonatación empleadas en el estudio de la caliza:

950°C y 850°C, respectivamente. Los tiempos de residencia establecidos para las etapas de calcinación y carbonatación fueron de 5 minutos.

Las escorias se sometieron a un tratamiento previo con AcOH, para poder extraer el calcio presente en forma de acetato de calcio [7,9,27,31]. En los análisis de rayos X realizados a cada muestra tras dicho tratamiento (**Figura 16**) se pueden identificar los picos pertenecientes al acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) y acetato mixto de calcio y magnesio ($\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$) hidratados.

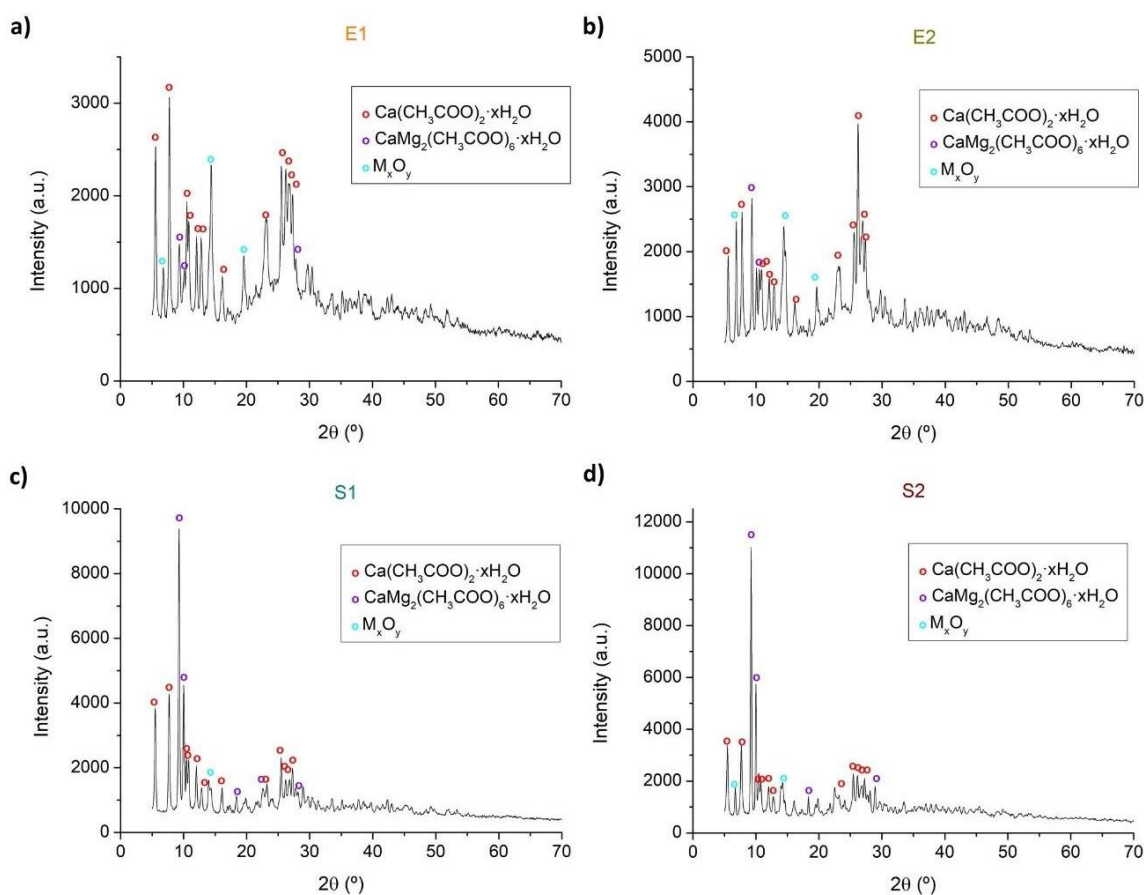
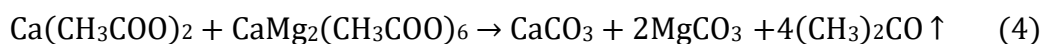


Figura 16. Difractogramas de RX obtenidos para las muestras a) E1, b) E2, c) S1 y d) S2 después del tratamiento con AcOH.

Estos acetatos, al someterlos a altas temperaturas, sufren una descomposición por etapas [40,41]. Tras la descomposición, se obtiene CaO (y MgO en el caso del acetato mixto de calcio y magnesio), junto con el resto de los óxidos presentes en la escoria (marcados como M_xO_y en la **Figura 16**). A estas muestras se les aplicaron los ciclos de carbonatación/calcinación.

En la **Figura 17** se muestra, como ejemplo, la descomposición térmica de la escoria S2. Esta descomposición se ha llevado a cabo incrementando la temperatura lentamente, a

razón de 10°C/min, y manteniendo posteriormente una isoterma de 20 min a 950°C para asegurar la calcinación completa. Se observan unas pérdidas de masa iniciales (etapa I) correspondientes a la deshidratación de la muestra. En la etapa II, el acetato de calcio y el acetato mixto de calcio y magnesio, se descomponen en los correspondientes carbonatos mientras se libera acetona, de acuerdo con la reacción (4).



En la tercera etapa (III), en torno a 400°C, el carbonato de magnesio se descarbonata liberando CO₂ (reacción (5)), dando lugar a óxido de magnesio.



En la etapa IV tiene lugar la calcinación del carbonato de calcio, a 950°C (6):

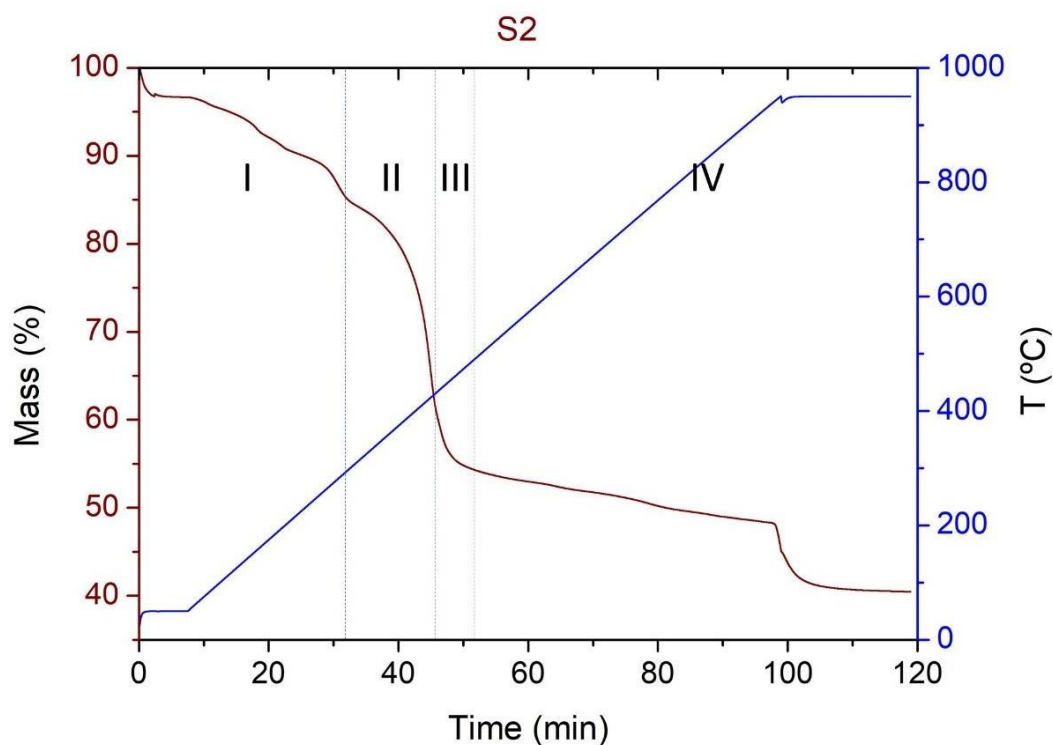
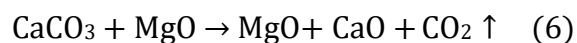


Figura 17. Descomposición térmica medida para la muestra S2 mediante un calentamiento a 10°C/min seguido de una isoterma de 20 minutos a 950°C.

Los termogramas correspondientes a los ciclos de calcinación/carbonatación se presentan en la **Figura 18**. En ellos se muestra la variación de masa (en porcentaje) y la temperatura en función del tiempo de análisis. Se ha omitido la parte asociada a la deshidratación de la muestra y la mayor parte de la descomposición de los acetatos. La zona mostrada pertenece a las variaciones de masa relacionadas con los ciclos de carbonatación/calcinación.

Respecto a las muestras E1 y E2, se observa que, aquella a la cual no se le ha realizado la separación de fases, es decir, la muestra E1 (**Figura 18a**) presenta peor comportamiento en los ciclos en comparación con la muestra E2 (**Figura 18b**).

Las **Figuras 18c** y **18d** pertenecen a los termogramas de las muestras S1 y S2, respectivamente. En comparación con las **Figuras 18a** y **18b**, muestran mejor reactividad en la conversión del CaO. La muestra S2, obtenida tras la separación de la fase de sílice, es la que mejor se comporta de todas.

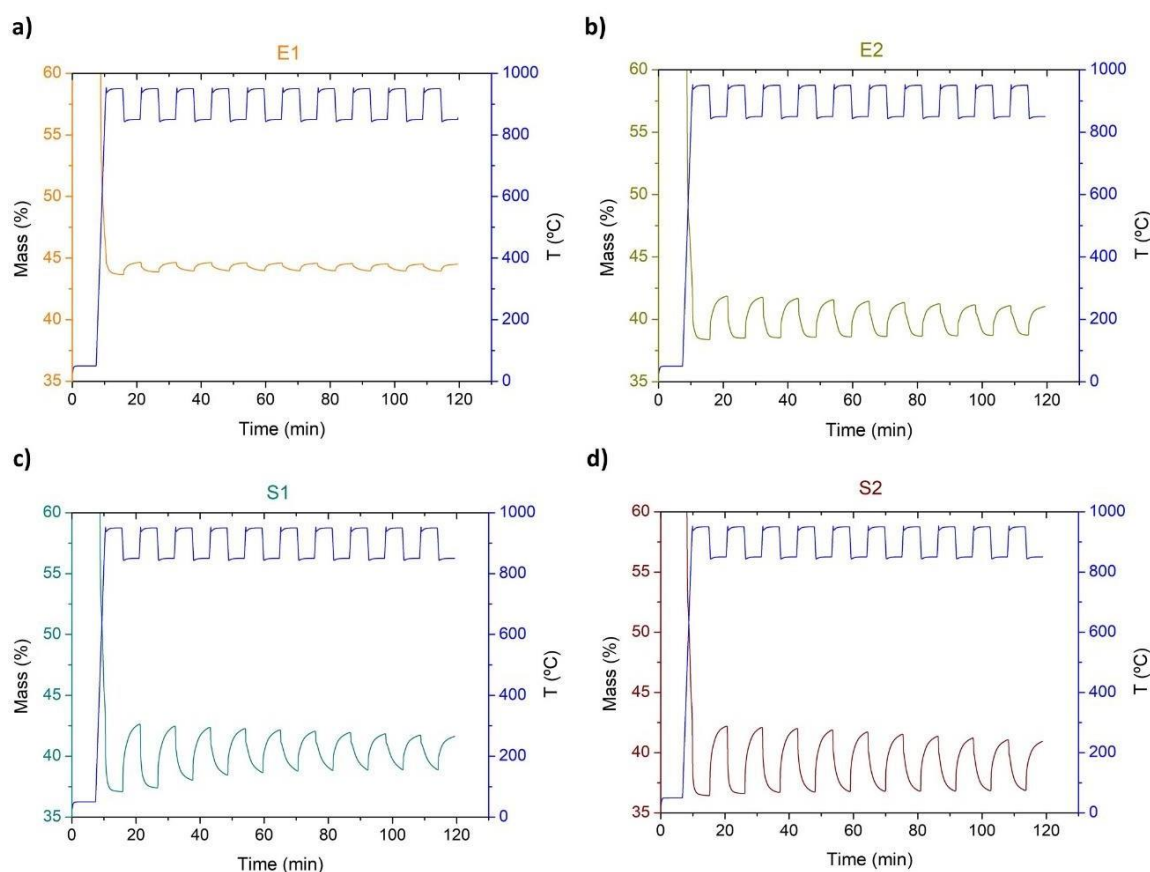


Figura 18. Termogramas obtenidos para las muestras a) E1, b) E2, c) S1 y d) S2. Etapas de calcinación a 950°C y carbonatación a 850°C, con una duración de 5 minutos cada una. Atmósfera de 95% CO₂/ 5% N₂ vol/vol.

Este comportamiento se puede apreciar también en la **Figura 19**, donde se ha representado la conversión efectiva en función del número de ciclos de las cuatro muestras. Ésta se ha calculado de forma análoga a los apartados anteriores, empleando la ecuación (2).

Se puede observar que aquellas muestras a las que se le retiró la fase de sílice presentan mayores conversiones. La pérdida de reactividad en la muestra S1 es más acusada en los primeros ciclos, y se va estabilizando en los últimos. Las muestras S2 y E2 presentan una desactivación prácticamente constante. Por otro lado, es notorio ver que la muestra E1 tiene una conversión multicíclica pobre, con valores prácticamente despreciables.

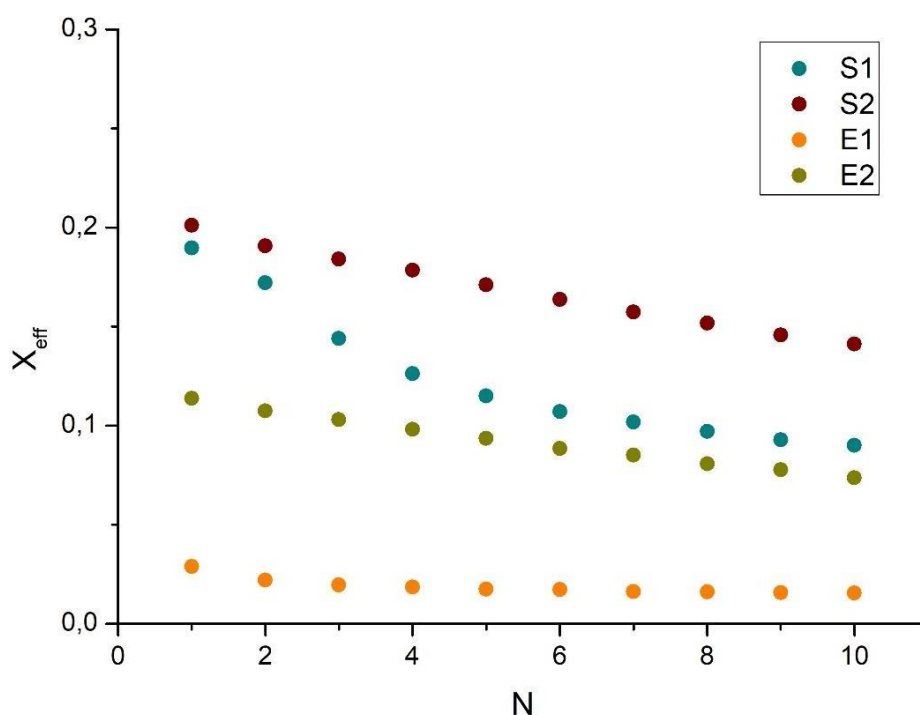
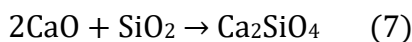


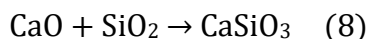
Figura 19. Conversión efectiva frente al número de ciclos de las muestras derivadas de escorias de acería, calcinando a 950°C y carbonatando a 850°C, con tiempos de residencia de 5 minutos, en atmósfera de 95% CO₂/ 5% N₂ vol/vol.

Las sinterización puede ser la principal causa de la desactivación de las muestras, debido a las severas condiciones empleadas (altas temperaturas y atmósfera de CO₂ en las etapas de carbonatación y calcinación) [7]. Aunque pueden existir otros fenómenos que provoquen la pérdida de reactividad, como la pérdida de la fase de CaO activo por su reacción con compuestos inertes. Así, el SiO₂ presente en la muestra puede reaccionar con el CaO y dar lugar a la formación de silicato de calcio (7) [41]. Por ejemplo:



Este proceso sustrae de la muestra el CaO susceptible de participar en los ciclos posteriores de carbonatación/calcinación. Como consecuencia, la conversión multicíclica de CaO va disminuyendo.

Por otro lado, este SiO₂ puede haber reaccionado con el CaO de manera que se formara otro tipo de silicato de calcio (8) [42,43]:



Por otra parte, tomando el análisis elemental del trabajo [7] a modo orientativo (pues se han empleado las mismas escorias pero se han llevado a cabo métodos de tratamiento diferentes), las muestras E1 y E2 podrían presentar mayor contenido en aluminio (Al) que S1 y S2.

Análogamente a lo explicado en el caso del SiO₂, la posible presencia de Al₂O₃ en las muestras de escoria podría retirar fase activa de CaO para dar lugar a gehlenita, Ca₂Al₂SiO₇ [44]. Ello podría dar lugar a conversiones menores, al haber menor contenido de CaO para ser carbonatado.

La formación de estas fases se puede comprobar atendiendo a las **Figuras 20 y 21** donde se muestran los picos asociados, además de los correspondientes al CaO y al MgO. La fase Ca₂SiO₄ aparece en todas las muestras, lo que da a entender que no se logró eliminar todo el SiO₂. No obstante, el menor contenido de SiO₂ presente en las muestras E2 y S2, puede haber contribuido a la obtención de mayores conversiones en comparación con aquellas a las que no se les realizó separación (E1 y S1).

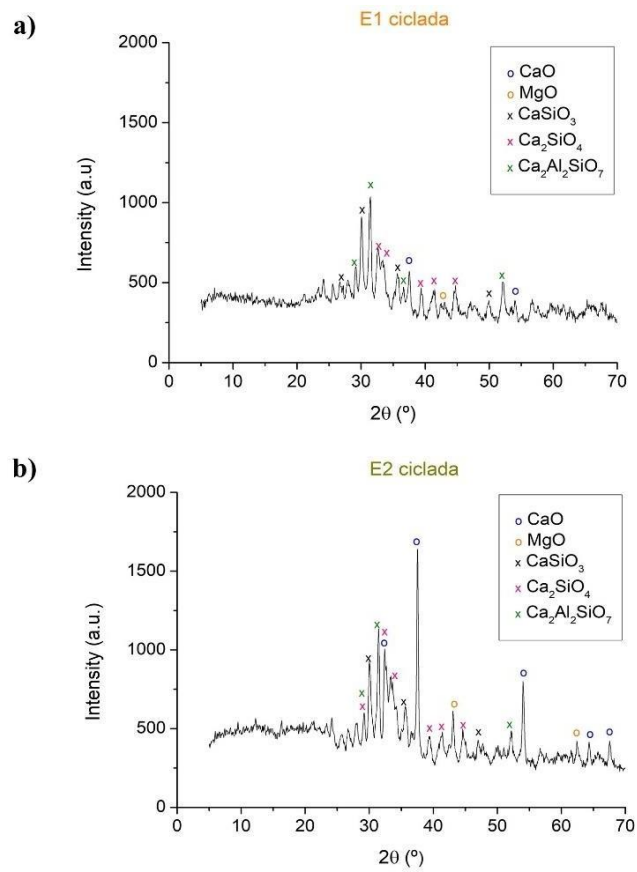


Figura 20. Difractogramas de rayos-X obtenidos para las muestras a) E1 y b) E2 tras experimentar los ciclos de carbonatación/calcinación.

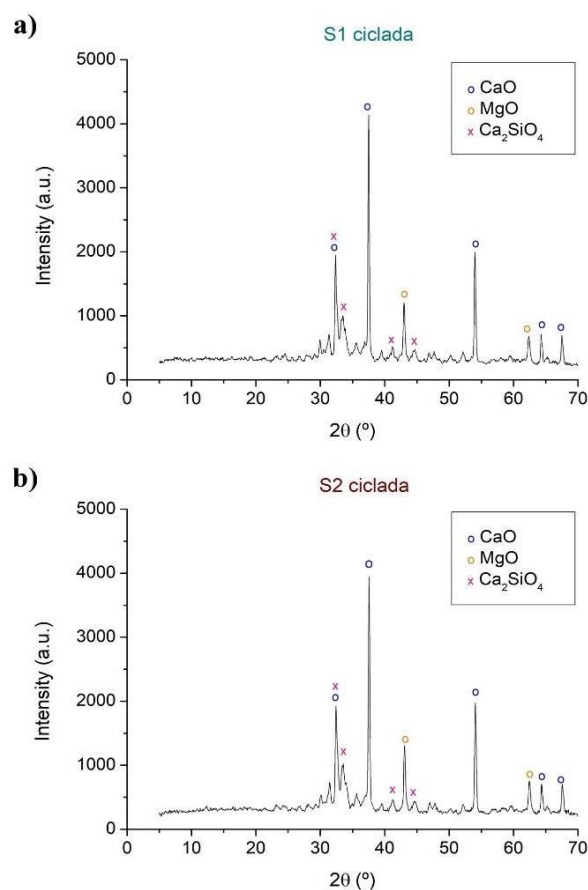


Figura 21. Difractogramas RX obtenidos para las muestras a) S1 y b) S2 tras someterlas a los ciclos de carbonatación/calcinación.

Los compuestos SiO₂ y el Al₂O₃ han sido estudiados como aditivos con el objetivo mejorar la conversión multicíclica del CaO derivado de la caliza natural en condiciones de CCS. En el trabajo [41], se observó que, aunque el SiO₂ retira CaO activo, el silicato de calcio formado tras la calcinación (Ca₂SiO₄) generaba una matriz térmicamente estable que constituía un soporte para el CaO. Esta estructura dificulta la sinterización del CaO y permite obtener conversiones más estables.

La formación de gehlenita se ha reportado en los trabajos [44] y [45]. En el primer estudio, esta nueva fase aparecía durante la calcinación llevada a cabo a 920°C en CO₂ puro. De igual forma que la matriz de silicato de calcio, es estable térmicamente y previene el sinterizado de los granos de CaO.

5. Conclusions

In this work, the multicycle performance of limestone and steel slags, under TCES conditions involving calcinations under high CO₂ concentration, has been assessed. The influence of the residence times has been studied in the case of limestone. Results have shown that, for a fixed short calcination time of 1 minute, carbonation residence times affect the CaO microstructure, and therefore its multicycle conversion. During the first cycles, short carbonation times lead to higher values of conversion. However, the values of residual conversion exhibited by the samples subjected to those conditions were lower as compared to those obtained for longer carbonation times. On the other hand, prolonging the calcination stage for 3 minutes allows attaining full calcination and higher values of conversion during the first cycles. Nonetheless, the reactivity still drops with the cycle number and the values of residual conversion are similar to those obtained when calcination is conducted for 1 min. It seems that under both conditions, there is not an important difference in carrying out the carbonation at 5 or 10 minutes, as CaO conversion values are similar in the 20th cycle.

This work has also assessed the multicyclic behaviour of steel slags as CaO precursors under conditions for TCES for the first time to our knowledge. These materials are constituted by complex oxides which can affect the multicyclic carbonation reactivity of the CaO. Higher conversions are achieved by reducing the silicon and the aluminium content during preparation. The poorer behaviour of the samples in comparison with previous reports [7,9] is due to the harsh conditions employed to carry out the calcinations in our work (high temperatures and high CO₂ concentrations). Further studies are needed to determine the influence of the amount of silicon and aluminium on the multicycle performance of the steel slags under TCES conditions.

6. Acknowledgments

We acknowledge the funding received by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 727348, project SOCRATCES.

7. Bibliografía

- [1] D. J. Hofmann *et al.*, “The role of carbon dioxide in climate forcing from 1979 to 2004: Introduction of the Annual Greenhouse Gas Index,” *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, vol. 58, no. 5, pp. 614–619, 2006.
- [2] T. Durmaz, “The economics of CCS: Why have CCS technologies not had an international breakthrough?,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 95, pp. 328–340, 2018.
- [3] IPCC 2014, “Climate Change 2014: Synthesis Report,” *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]*. IPCC, Geneva, Switzerland, p. 151.
- [4] D. J. G. Crow, P. Balcombe, N. Brandon, and A. D. Hawkes, “Assessing the impact of future greenhouse gas emissions from natural gas production,” *Sci. Total Environ.*, vol. 668, pp. 1242–1258, 2019.
- [5] International Energy Agency, “Global Energy & CO₂ Status Report.” 2019.
- [6] “U.S. Energy Information Administration.” [Online]. Available: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433>. [Accessed: 11-Nov-2020].
- [7] J. M. Valverde, J. Miranda-Pizarro, A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, “Calcium-Looping performance of steel and blast furnace slags for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants,” *J. CO₂ Util.*, vol. 22, no. August, pp. 143–154, 2017.
- [8] Y. Yuan, Y. Li, and J. Zhao, “Development on Thermochemical Energy Storage Based on CaO-Based Materials: A Review,” *Sustainability*, vol. 10, no. 8, p. 2660, 2018.
- [9] A. Perejón, J. M. Valverde, J. Miranda-Pizarro, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, “Large-Scale Storage of Concentrated Solar Power from Industrial Waste,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2265–2272, 2017.
- [10] S. Kalaiselvam and R. Parameshwaran, “Energy and Energy Management,” in *Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability*, Elsevier, 2014, pp. 1–19.
- [11] M. Asif and T. Muneer, “Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 7,

- pp. 1388–1413, 2007.
- [12] R. Chacartegui, A. Alovísio, C. Ortiz, J. M. Valverde, V. Verda, and J. A. Becerra, “Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle,” *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 589–605, 2016.
 - [13] H. Evliya, “Energy Storage for Sustainable Future - A Solution to Global Warming,” in *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption. NATO Science Series (Mathematics, Physics and Chemistry)*, vol. 234, H. Ö. Paksoy, Ed. Springer, Dordrecht, 2007, pp. 87–99.
 - [14] L. F. Cabeza, I. Martorell, L. Miró, A. I. Fernández, and C. Barreneche, “Introduction to thermal energy storage (TES) systems,” in *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*, L. F. Cabeza, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2015, pp. 1–28.
 - [15] S. Kalaiselvam and R. Parameshwaran, “Thermal Energy Storage Technologies,” in *Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability*, R. P. S. Kalaiselvam, Ed. Academic Press, 2014, pp. 57–64.
 - [16] A. J. Carrillo, J. González-Aguilar, M. Romero, and J. M. Coronado, “Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 7, pp. 4777–4816, 2019.
 - [17] “Torresol’s Gemasolar.” [Online]. Available: <https://torresolenergy.com/gemasolar/>. [Accessed: 09-Nov-2020].
 - [18] M. Benitez-Guerrero, J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, and L. A. Perez-Maqueda, “Multicycle activity of natural CaCO₃ minerals for thermochemical energy storage in Concentrated Solar Power plants,” *Sol. Energy*, vol. 153, pp. 188–199, 2017.
 - [19] L. A. Weinstein, J. Loomis, B. Bhatia, D. M. Bierman, E. N. Wang, and G. Chen, “Concentrating Solar Power,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12797–12838, 2015.
 - [20] R. P. S. Kalaiselvam, “Thermochemical Energy Storage,” in *Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability*, R. P. S. Kalaiselvam, Ed. Academic Press, 2014, pp. 127–144.
 - [21] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, “A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, 1999.

- [22] B. Arias *et al.*, “Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth calcium looping pilot,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 18, pp. 237–245, 2013.
- [23] M. H. Chang *et al.*, “Design and Experimental Investigation of Calcium Looping Process for 3-kWth and 1.9-MWth Facilities,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, no. 9, pp. 1525–1532, 2013.
- [24] G. Flamant, D. Hernandez, C. Bonet, and J. P. Traverse, “Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO₃,” *Sol. Energy*, vol. 24, no. 4, pp. 385–395, 1980.
- [25] J. Arcenegui-Troya, P. E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, J. M. Valverde, R. Chacartegui, and L. A. Pérez-Maqueda, “Calcium-Looping Performance of Biomined CaCO₃ for CO₂ Capture and Thermochemical Energy Storage,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 29, pp. 12924–12933, 2020.
- [26] A. Perejón, J. Miranda-Pizarro, L. A. Pérez-Maqueda, and J. M. Valverde, “On the relevant role of solids residence time on their CO₂ capture performance in the Calcium Looping technology,” *Energy*, vol. 113, pp. 160–171, 2016.
- [27] J. Miranda-Pizarro, A. Perejón, J. M. Valverde, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, “Use of steel slag for CO₂ capture under realistic calcium-looping conditions,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 44, pp. 37656–37663, 2016.
- [28] Z. S. Li, F. Fang, X. Y. Tang, and N. S. Cai, “Effect of Temperature on the Carbonation Reaction of CaO with CO₂,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 4, pp. 2473–2482, 2012.
- [29] C. Ortiz, J. M. Valverde, R. Chacartegui, L. A. Perez-Maqueda, and P. Giménez, “The Calcium-Looping (CaCO₃/CaO) process for thermochemical energy storage in Concentrating Solar Power plants,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, p. 109252, 2019.
- [30] M. Benitez-Guerrero, B. Sarrion, A. Perejon, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, and J. Manuel Valverde, “Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 168, pp. 14–21, 2017.
- [31] S. Bai, Y. Zhou, Y. Chen, Z. Wang, J. Sun, and C. Zhao, “Thermochemical Energy Storage Performances of Steel Slag-Derived CaO-Based Composites,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 43, no. 11, pp. 2190–2197, 2020.
- [32] B. Sarrión, A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, and J. M. Valverde, “Role of calcium looping conditions on the performance of natural and

- synthetic Ca-based materials for energy storage,” *J. CO₂ Util.*, vol. 28, pp. 374–384, 2018.
- [33] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, and P. S. Fennell, “The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 260–279, 2010.
- [34] J. Obermeier *et al.*, “Material development and assessment of an energy storage concept based on the CaO-looping process,” *Sol. Energy*, vol. 150, pp. 298–309, 2017.
- [35] A. Gutierrez *et al.*, “Advances in the valorization of waste and by-product materials as thermal energy storage (TES) materials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 763–783, 2016.
- [36] M. Alonso, Y. A. Criado, J. C. Abanades, and G. Grasa, “Undesired effects in the determination of CO₂ carrying capacities of CaO during TG testing,” *Fuel*, vol. 127, pp. 52–61, 2014.
- [37] V. Manovic, J. P. Charland, J. Blamey, P. S. Fennell, D. Y. Lu, and E. J. Anthony, “Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles,” *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 1893–1900, 2009.
- [38] J. M. Valverde, “A model on the CaO multicyclic conversion in the Ca-looping process,” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 1195–1206, 2013.
- [39] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, and L. A. Perez-Maqueda, “Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone,” *Appl. Energy*, vol. 138, pp. 202–215, 2015.
- [40] J. Miranda-Pizarro, A. Perejón, J. M. Valverde, L. A. Pérez-Maqueda, and P. E. Sánchez-Jiménez, “CO₂ capture performance of Ca-Mg acetates at realistic Calcium Looping conditions,” *Fuel*, vol. 196, pp. 497–507, 2017.
- [41] P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, and J. M. Valverde, “Nanosilica supported CaO: A regenerable and mechanically hard CO₂ sorbent at Ca-looping conditions,” *Appl. Energy*, vol. 118, pp. 92–99, 2014.
- [42] H. Sun *et al.*, “Development of Ca/KIT-6 adsorbents for high temperature CO₂ capture,” *Fuel*, vol. 235, no. March 2018, pp. 1070–1076, 2019.
- [43] M. Wang and C. G. Lee, “Absorption of CO₂ on CaSiO₃ at high temperatures,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 3, pp. 636–638, 2009.
- [44] F. Yan, J. Jiang, M. Zhao, S. Tian, K. Li, and T. Li, “A green and scalable synthesis of highly stable Ca-based sorbents for CO₂ capture,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3,

no. 15, pp. 7966–7973, 2015.

- [45] F. Yan, J. Jiang, K. Li, S. Tian, M. Zhao, and X. Chen, “Performance of Coal Fly Ash Stabilized, CaO-based Sorbents under Different Carbonation-Calcination Conditions,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 9, pp. 2092–2099, 2015.